



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C07C 69/96, G03F 7/039 C08F 20/30	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/15549 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. September 1992 (17.09.92)
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"><div style="width: 48%;">(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/01707 (22) Internationales Anmeldedatum: 9. September 1991 (09.09.91) (30) Prioritätsdaten: P 41 06 558.1 1. März 1991 (01.03.91) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : PRZYBILLA, Klaus, Jürgen [DE/DE]; Beethovenstraße 19, D-6000 Frankfurt am Main 1 (DE). DAMMEL, Ralph [DE/US]; 70 Wood Cove Drive, Wood Estates, Coventry, RI 02816 (US). PAWLOWSKI, Georg [DE/DE]; Fritz-Kalle-Straße 34, D-6200 Wiesbaden (DE).</div><div style="width: 48%;">(74) Anwalt: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT WERK KALLE-ALBERT; Zentrale Patentabteilung, Postfach 3540, Rheingaustraße 190, D-6200 Wiesbaden 1 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FI, FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Mit geänderten Ansprüchen.</i></div></div>		
(54) Title: UNSATURATED POLYMERS AND RADIATION-SENSITIVE MIXTURE MADE THEREFROM (54) Bezeichnung: UNGESÄTTIGTE POLYMERE UND DAMIT HERGESTELLTES STRAHLUNGSEMPFINDLICHES GEMISCH (57) Abstract <p>The invention concerns new polymers with units consisting of esters of α,β-unsaturated carboxylic acids and a positively acting radiation-sensitive mixture which contains these polymers as binders and is insoluble or at least only slightly soluble in water or in aqueous-alkaline solutions. The mixture also contains a photoactive compound which, when irradiated, releases a strong acid that splits off protective groups present in the binder and causes a sharp increase in the solubility of the binder, and hence of the mixture, in aqueous-alkaline solution. The mixture is sensitive to UV, electron and X-radiation and is particularly suitable for use as a resist material. The invention also concerns new esters of α,β-unsaturated carboxylic acids from which these polymers are constructed. The invention further concerns a positively or negatively acting radiation-sensitive recording material with a carrier on which a positively or negatively acting layer containing the radiation-sensitive mixture of the invention is located.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft neue Polymere mit Einheiten aus Estern von α,β-ungesättigten Carbonsäuren sowie ein positiv arbeitendes strahlungsempfindliches Gemisch, das diese Polymere als Bindemittel enthält und in Wasser und in wässrig-alkalischen Lösungen unlöslich oder zumindest schwer löslich ist. Das Gemisch enthält weiterhin eine photoaktive Verbindung, die bei Bestrahlung eine starke Säure freisetzt, die ihrerseits in dem Bindemittel vorhandene Schutzgruppen abspaltet und dadurch bewirkt, daß die Löslichkeit des Bindemittels und somit auch des Gemisches in wässrig-alkalischer Lösung stark ansteigt. Das Gemisch ist sensitiv gegenüber UV-, Elektronen- und Röntgenstrahlen und eignet sich besonders als Resistmaterial. Die Erfindung betrifft daneben neue Ester von α,β-ungesättigten Carbonsäuren, mit denen die Polymere aufgebaut sind. Außerdem betrifft die Erfindung ein positiv bzw. negativ arbeitendes strahlungsempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und einer darauf befindlichen positiv oder negativ arbeitenden Schicht, die das erfindungsgemäße strahlungsempfindliche Gemisch enthält.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
DE	Deutschland	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

Ungesättigte Polymere und damit hergestelltes strahlungs-empfindliches Gemisch

Die Erfindung betrifft neue Polymere mit Einheiten aus Estern von α,β -ungesättigten Carbonsäuren sowie ein strahlungsempfindliches Gemisch, das diese Polymere als Bindemittel enthält und in Wasser und in wäßrig-alkalischen Lösungen unlöslich oder zumindest schwer löslich ist. Das Gemisch enthält weiterhin eine photoaktive Verbindung, die bei Bestrahlung eine starke Säure freisetzt, die ihrerseits in dem Bindemittel vorhandene Schutzgruppen abspaltet und dadurch bewirkt, daß die Löslichkeit des Bindemittels und somit auch des Gemisches in wäßrig-alkalischer Lösung stark ansteigt. Das Gemisch ist besonders sensitiv gegenüber UV(220-400 nm)-, Elektronen- und Röntgenstrahlen und eignet sich besonders als Resistmaterial, doch auch zur Herstellung von Druckplatten. Die Erfindung betrifft daneben neue Ester von α,β -ungesättigten Carbonsäuren, mit denen die Polymere aufgebaut sind.

Strahlungsempfindliche Gemische sind an sich bekannt. Kommerziell werden besonders positiv arbeitende Gemische als Resistmaterial verwendet, die neben o-Chinondiazid ein in wäßrig-alkalischer Lösung lösliches Bindemittel, wie Poly(4-hydroxy-styrol) oder ein Novolak, enthalten. Die Empfindlichkeit dieser Systeme gegenüber Strahlung, besonders kurzwelliger Strahlung, ist jedoch teilweise unbefriedigend. Durch die hohe intrinsische Absorption im UV-2-Bereich (220-300 nm) sind Novolake als Bindemittel in einem Einlagen-Resistmaterial für die Deep-UV-Lithographie (220-330 nm) ungeeignet. Poly(hydroxystyrol) weist demgegenüber günstigere Absorptionseigenschaften im UV-Bereich auf und zeichnet sich auch durch einen höheren Wärmestand aus. Jedoch ist dieses Polymer nur durch aufwendige mehrstufige Synthesen zugänglich, und seine

lithographischen Eigenschaften sind wegen seiner unausgewogenen Hydrophilie/Hydrophobie-Bilanz sowohl in 3-Komponenten- als auch in 2-Komponenten-Systemen nicht unproblematisch. Daher besteht ein Bedarf an Bindemitteln für hochauflösende, hochempfindliche Resistmaterialien mit guter Ätzresistenz, guter Transparenz und hohem Wärmestand für die UV-2-Lithographie, die wässrig-alkalisch entwickelbar sind.

10 Bekannt ist es auch, die Strahlungsempfindlichkeit von strahlungsempfindlichen Gemischen durch den Zusatz einer Verbindung zu erhöhen, die unter Einwirkung von Strahlung eine Säure freisetzt, die dann Sekundärreaktionen katalysiert. Solche unter Einwirkung von Strahlung eine starke
15 Säure bildende Verbindungen sind z. B. Diazonium-, Phosphonium-, Sulfonium- und Iodoniumsalze, Nitrobenzylester, phenolische Methansulfonate, Diazo- und Halogenverbindungen. Die Verwendung der Oniumsalze als photochemische Säurebildner in Resistmaterialien ist z.B. aus der US-A 4 491 628 bekannt. Einen Überblick über die
20 Anwendungen von Oniumsalzen in Resistmaterialien gibt Crivello in Org. Coatings and Appl. Polym. Sci., 48, p. 65-69 (1985).

25 Strahlungsempfindliche Gemische von Polymeren mit säurelabilen Seitengruppen und photochemischen Säurebildnern sind aus den US-A 4 491 628, 4 689 288 und 4 770 977 bekannt. Konkret offenbart sind in den genannten Schriften allein Polymere aus para-substituiertem Styrol oder α -
30 Alkyl-styrol. Als säurelabile para-Substituenten sind u.a. tert.-Butoxycarbonyloxy- und Trialkylsilanyloxy-Gruppen aufgeführt. Diese polymeren Bindemittel sind hydrophob und werden erst nach der Belichtung alkalilöslich.

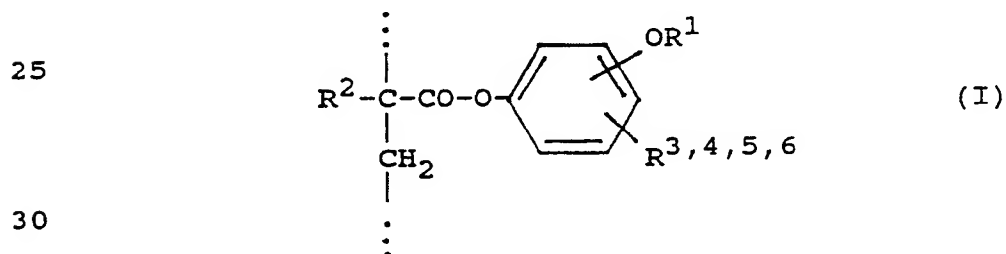
35

Copolymere mit säurelabilen Gruppen, die über ein phenolisches Sauerstoffatom gebunden sind, beispielsweise Copolymere aus p-Hydroxystyrol und tert.-butoxycarbo-
nyloxystyrol, sind aus J.Poly. Sci., Part A, Polym. Chem.
5 Ed., Vol. 24, 2971-2980 (1986) bekannt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein neues, im kurzwelligen UV-Bereich hoch strahlungsempfindliches Ge-
misch für die Herstellung von Reliefstrukturen bereit-
10 zustellen, das sich mit wäßrig-alkalischen Lösungen ent-
wickeln läßt.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein strahlungsempfindliches Gemisch, das ein polymeres Bindemittel mit säurespaltba-
ren Seitengruppen und eine bei Bestrahlung eine starke
15 Säure bildende Verbindung enthält. Das strah-
lungsempfindliche Gemisch ist gekennzeichnet durch einen
Gehalt an

20 neuen Polymeren mit Einheiten der allgemeinen Formel
(I)



worin

35 R^1 eine durch Säure abspaltbare Gruppe,
 R^2 (C_1-C_4) Alkyl, Halogen (C_1-C_4) alkyl oder
Wasserstoff bedeutet, und
 $R^{3,4,5,6}$ voneinander unabhängig einen gegebenen-
falls halogen-substituierten alipha-
tischen, araliphatischen oder aromatischen

Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein Halogenatom oder Wasserstoff darstellen.

Es enthält daneben eine bei Bestrahlung eine starke Säure bildende Verbindung.

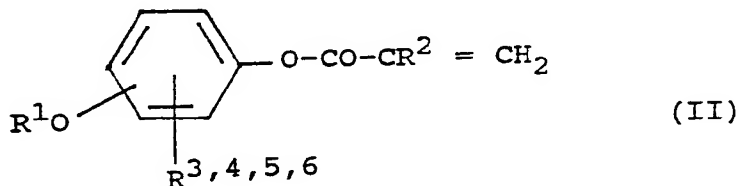
Das erfindungsgemäße Gemisch zeigt im Vergleich zu den bekannten Gemischen mit Poly-(Vinyl-Phenol) oder Novolaken als Bindemittel folgende Vorteile:

10

- a) gute UV-2-Transparenz,
- b) leichte Zugänglichkeit der ungeschützten Monomere,
- c) leichte Zugänglichkeit der geschützten Monomere,
- d) Stabilität der ungeschützten Monomere,
- 15 e) Homo- und Copolymerisierbarkeit zu hohen Molekulargewichten der geschützten sowie der ungeschützten Monomere,
- f) hoher Wärmostand,
- g) gute Ätzresistenz,
- 20 h) ausgewogene Hydrophilie/Hydrophobie-Bilanz und
- i) gute Haftungseigenschaften.

Polymere mit Einheiten der allgemeinen Formel I sind prinzipiell herstellbar auf zwei verschiedenen Wegen. Zum
25 einen können sogenannte "geschützte" Monomere der allgemeinen Formel II

30



35

worin R¹ bis R⁶ die oben angegebene Bedeutung haben,

allein oder mit anderen Monomeren polymerisiert werden. Solche Monomere sind neu und Teil der vorliegenden Erfindung. Beispiele für Monomere der allgemeinen Formel II sind mit säurelabilen Gruppen R^1 gebildete Derivate des

5 Brenzkatechin-mono(meth)acrylats, Resorcin-mono(meth)-acrylats und Hydrochinon-mono(meth)acrylats. Als säure-spaltbare Gruppe R^1 ist besonders Benzyl, Trialkylsilyl, tert.-Butoxycarbonyl, Isopropoxycarbonyl, Benzyloxycarbonyl, Pentyloxycarbonyl, Tetrahydropyranyl oder Tetra-

10 hydrofuranyl geeignet. Besonders bevorzugt sind Monomere mit $R^2 = H$ oder Methyl und $R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = H$. Beispiele besonders bevorzugter Monomeren sind (Meth)acrylsäure-(4-tert.-butoxycarbonyloxy-phenyl)-ester und (Meth)acrylsäure-(2-tert.-butoxycarbonyloxy-phenyl)-

15 ester. Die Monomethacrylate von Dihydroxybenzolen sind auch in monomerer Form stabil und können zu Polymeren mit hohen Molekulargewichten polymerisiert werden. Diese Polymere können dann in einem Folgeschritt derivatisiert werden, um die Gruppen R^1 einzuführen. Diese Verfah-

20 rensweise ist jedoch nicht bevorzugt, da sich die phenolischen Hydroxygruppen in den Polymeren nicht immer in reproduzierbarer Weise derivatisieren lassen. Zugleich ist es bei dem zweistufigen Verfahren unvermeidlich, daß Reste der bei der Derivatisierungsreaktion verwendeten

25 Base im Produkt verbleiben.

4-Hydroxystyrol ist dagegen in freier Form nicht beständig. Es läßt sich zudem nur in einer 4-Stufen-Synthese mit schlechten Ausbeuten herstellen. Deshalb kann

30 als Ausgangsmaterial für die Polymerisation nur ein geschütztes 4-Hydroxystyrol, wie 4-(tert.-Butoxycarbonyloxy)-styrol, verwendet werden. Letzteres wird über eine Wittig-Reaktion aus 4-Hydroxy-benzaldehyd hergestellt (US-A 4,491,628). Alternativ dazu ist Poly(4-hydroxy-styrol)

35 mit geeigneten Schutzgruppen umgesetzt worden. Dieses Herstellungsverfahren hat jedoch den gravierenden

Nachteil, daß dadurch das Bindemittel mit Metallionen und mit Base kontaminiert wird. Das Vorhandensein von Basen ist für photochemisch verstärkt arbeitende Systeme nachteilig. Eine hohe Metallionenkontamination ist für die Herstellung von Halbleitern sogar inakzeptabel. Nach diesem Verfahren hergestellte Bindemittel zeigen häufig nicht reproduzierbare lithographische Eigenschaften.

Diese Nachteile sind mit den erfindungsgemäßen Polymeren und dem damit hergestellten erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Gemisch nicht mehr verbunden.

Die erfindungsgemäßen polymeren Bindemittel können sowohl Homopolymere, die ausschließlich Einheiten der allgemeinen Formel I enthalten, als auch Co- und Terpolymere sein. In den Co- und Terpolymeren sind neben den Einheiten der allgemeinen Formel I bevorzugt Einheiten, abgeleitet von "ungeschützten" und/oder säurestabil geschützten Monomeren, der allgemeinen Formel II vorhanden (R^1 ist in diesen Monomeren Wasserstoff bzw. ein durch Säure nicht abspaltbarer Rest). In den Co- und Terpolymeren können jedoch auch Einheiten vorkommen, die von anderen üblichen Vinylmonomeren abgeleitet sind. Als solche weiteren Monomere können besonders Ester oder Amide der (Meth)acrylsäure, wie Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), aber auch Methacrylsäure selber, Hydroxypropylmethacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Methacrylamid und Hydroxyethylmethacrylamid, fungieren. Die Haftungseigenschaften des Bindemittels lassen sich dadurch modifizieren.

Gemische mit erhöhter Plasmabeständigkeit werden dann erhalten, wenn zur Herstellung von Co- oder Terpolymeren Silicium enthaltende Monomere verwendet werden.

Schließlich sind darüber hinaus auch Copolymere mit Maleinimid verwendbar, die in wäßrig alkalischen Lösungen eine erhöhte Löslichkeit zeigen und eine höhere Transparenz im deep UV-Bereich aufweisen. Den gleichen Effekt zeigen auch Copolymere mit Styrol, substituiertem Styrol, mit Vinylethern, Vinylestern, Vinylsilanverbindungen oder (Meth)arcylysäureestern. Die erfindungsgemäßen Polymeren enthalten mindestens 10 mol-% an Einheiten der allgemeinen Formel I. Ihr mittleres Molekulargewicht M_n liegt zwischen 2.000 und 100.000, vorzugsweise zwischen 5.000 und 40.000 g/mol.

Das Bindemittel mit säurespaltbaren Gruppen ist im erfindungsgemäßen Gemisch im allgemeinen in Mengen von 45 bis 98, vorzugsweise 90 bis 98 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Feststoffe im strahlungsempfindlichen Gemisch enthalten.

Als Säurebildner kommen im Prinzip alle Verbindungen in Frage, die bei Bestrahlung eine starke Säure bilden. Beispiele besonders geeigneter Säurebildner sind Sulfoniumsalze der allgemeinen Formel $[(C_6H_5)_3S]^+X^-$, wobei X besonders für Chlorid, Bromid, Perchlorat, Hexafluorophosphat, Hexafluorarsenat, Hexafluorantimonat, Tetrafluorborat oder ein Sulfonat, wie Methansulfonat, Trifluormethansulfonat, Tosylat, Hexafluorpropansulfonat, steht. Geeignet sind auch Nitrobenzylester, Bissulfonyldiazomethane, Pyrogallol-sulfonsäureester und Halogenverbindungen. Für die Bestrahlung mit kurzwelligen UV-Strahlen sind jedoch Jodonium- und besonders Sulfoniumsalze bevorzugt. Der Säurebildner ist in dem Gemisch in einer Menge von 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Feststoffe in dem strahlungsempfindlichen Gemisch, vorhanden.

35

Das erfindungsgemäße strahlungsempfindliche Gemisch kann zusätzlich noch weitere übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten.

5 Um das erfindungsgemäße Gemisch auf ein Trägermaterial auftragen zu können, wird es bevorzugt in einem organischen Lösemittel gelöst, wobei der Feststoffgehalt im allgemeinen im Bereich zwischen 5 und 40 Gew.-% liegt. Als Lösemittel kommen bevorzugt aliphatische Ketone,
10 Ether und Ester sowie beliebige Mischungen davon in Frage. Besonders bevorzugt sind Alkylenglykol-monoalkylether, wie beispielsweise Ethylcellosolve, Ethylenglykol-mono-butylether, Methylcellosolve und 1-Methoxy-2-propanol, Alkylenglykolalkylether-ester, wie z. B.
15 Methylcellosolve-acetat, Ethylcellosolve-acetat, Propylenglykol-methylether-acetat und Propylenglykol-ethylether-acetat, Ketone, wie beispielsweise Cyclohexanon, Cyclopentanon und Butanon, sowie Acetate, wie Butylacetat, und Aromaten, wie Toluol und Xylol. Die Auswahl der entsprechenden Lösemittel bzw. deren Mischungen
20 richtet sich nach der Wahl des jeweiligen phenolischen Polymers und der photoempfindlichen Komponente.

Weiterhin können andere Zusätze wie Haftvermittler, Netz-
25 mittel, Farbstoffe und Weichmacher zugesetzt werden.

Gegebenenfalls können auch Sensibilisatoren in geringen Mengen zugesetzt werden, um den Säurebildner für Strahlung im längerwelligen UV- bis hin zum sichtbaren Bereich
30 zu sensibilisieren. Polycyclische Aromaten wie Pyren und Perylen sind hierfür bevorzugt, jedoch können auch Farbstoffe, die als Sensibilisatoren wirken, verwendet werden.

35 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Reliefmustern wird eine strahlungsempfindliche Auf-

zeichnungsschicht, die im wesentlichen aus dem erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Gemisch besteht, bildmäßig in solcher Dosis bestrahlt, daß die Löslichkeit der belichteten Bereiche in wäßrig-alkalischen Lösemit-
5 teln zunimmt und diese bestrahlten Bereiche dann selektiv mit dem alkalischen Entwickler entfernt werden können. Man erhält auf diese Weise ein positives Bild.

Ebenso ist auch eine Entwicklung mit organischen Lösemit-
10 teln wie Toluol oder Anisol möglich. Die unbelichteten Bereiche zeigen eine größere Lipophilie und werden daher abgetragen. Man erhält ein negatives Bild.

Das erfindungsgemäße strahlungsempfindliche Gemisch ar-
15 beitet je nach Wahl der Entwicklungsverfahren positiv oder negativ. Es eignet sich besonders als Photoresist zur Herstellung von Reliefstrukturen für Halbleiterbau-
elemente.

Die das erfindungsgemäße strahlungsempfindliche Gemisch
20 enthaltenden Photoresistlösungen werden im allgemeinen in Schichten von 0,1 bis 5 μm , vorzugsweise 0,5 bis 1,5 μm auf geeignete Substrate, beispielsweise oberflächlich
oxidisierte Silizium-Wafer durch Aufschleudern (spin
25 coating) aufgetragen, getrocknet (z. B. bei Temperaturen zwischen 70 und 130 °C) und mit einer geeigneten Licht-
quelle durch eine Photomaske bildmäßig belichtet. Als
Lichtquellen eignen sich insbesondere kurzwellige UV-
30 Strahlen (deep UV) mit Wellenlängen zwischen 200 und
300 nm. Besonders geeignete Lichtquellen sind Excimer-
Laser von KrF (248 nm). Nach dem bildmäßigen Belichten
wird- gegebenenfalls nach kurzem Ausheizen (post-bake)
bei Temperaturen bis zu 150 °C - mit üblichen wäßrig-
alkalischen Entwicklerlösungen - im allgemeinen bei pH-
35 Werten zwischen 12 und 14 - entwickelt, wobei die
belichteten Stellen ausgewaschen werden. Die Auflösung

liegt im Subhalbmikron-Bereich. Die für das erfindungsgemäße strahlungsempfindliche Gemisch benötigte Belichtungsenergie liegt im allgemeinen zwischen 5 und 200 mJ/cm² bei Schichtdicken von 1 µm.

5

Die entwickelten Resiststrukturen werden gegebenenfalls nachgehärtet. Dies geschieht im allgemeinen dadurch, daß man die Resiststruktur auf einer hot-plate bis zu einer Temperatur unter der Fließtemperatur erhitzt und anschließend mit UV-Licht einer Xenon-Quecksilberdampfampe (Bereich 200 bis 250 nm) ganzflächig belichtet. Durch diese Nachhärtung werden die Resiststrukturen vernetzt, so daß die Strukturen eine Fließbeständigkeit im allgemeinen bis zu Temperaturen von über 200 °C aufweisen. Die Nachhärtung kann auch ohne Temperaturerhöhung unter Einstrahlung von UV-Licht erfolgen. Dies gilt insbesondere dann, wenn energiereiche Strahlung verwendet wird.

Bevorzugte Anwendung findet das erfindungsgemäße strahlungsempfindliche Gemisch in lithographischen Prozessen zur Herstellung integrierter Schaltungen oder von diskreten elektrischen Bausteinen. Das aus dem Gemisch hergestellte Aufzeichnungsmaterial dient dabei als Maske für die folgenden Prozeßschritte. Hierunter zählen z.B. das Ätzen des Schichtträgers, die Implantation von Ionen in den Schichtträgern oder die Abscheidung von Metallen oder anderen Materialien auf den Schichtträger. Daneben ist das erfindungsgemäße strahlungsempfindliche Gemisch auch für die Herstellung von Druckplatten geeignet.

30

Die folgenden Beispiele erläutern die Herstellung der Monomeren, Homo- und Copolymeren, sowie deren physikalische und lithographische Charakterisierung:

Die in den Beispielen angegebenen Teile und Prozente sind, soweit nicht anders angegeben, Gewichtsteile (Gt) bzw. Gewichtsprozente (Gew.-%).

5 Beispiel 1:

Synthese von Methacrylsäure-(2-tert.-butoxycarbonyloxy-phenyl)ester

10 Zu einer Lösung aus 53,4 g (0,30 mol) Brenzkatechinmonomethacrylat (BMM) in Tetrahydrofuran (THF) werden 60 g K_2CO_3 gegeben. Unter Rühren wird dann bei Raumtemperatur eine Lösung von 72 g (0,33 mol) Pyrokohlensäure-di-tert.-butylester in THF zugetropft. Nach einigen
15 Stunden ist die Umsetzung vollständig. Man gießt das Reaktionsgemisch auf Eis, extrahiert mit Essigester, trocknet die organische Phase und zieht das Lösemittel ab. Das erhaltene Öl ist genügend rein [95%, gaschromatographisch bestimmt (GC)] für weitere
20 Umsetzungen. Es kann jedoch destilliert werden, wenn zur Vermeidung säurekatalysierter Decarboxylierung eine geringe Menge Soda in den Destillationssumpf gegeben wird.

Siedepunkt: 121 °C (0,1 torr), Ausbeute: 97 %.

25 Beispiel 2:

Synthese von Methacrylsäure-(4-tert.-butoxycarbonyloxy-phenyl)ester

30 Zu einer Lösung aus 53,4 g (0,30 mol) Hydrochinonmonomethacrylat (HMM) in THF werden 60 g K_2CO_3 gegeben. Unter Rühren wird dann bei Raumtemperatur eine Lösung von 72 g (0,33 mol) Pyrokohlensäure-di-tert.-butylester in THF zugetropft. Nach einigen Stunden ist die Umsetzung
35 vollständig. Man gießt das Reaktionsgemisch auf Eis, extrahiert mit Essigester, trocknet die organische Phase und zieht das Lösemittel ab. Das erhaltene Öl kristallisiert.

siert innerhalb einiger Stunden aus. Das Produkt wird mit Petrolether gewaschen. Es ist für weitere Umsetzungen genügend rein (95 %, GC).

5 Schmelzpunkt: 49-50 °C, Ausbeute: 97 %.

Die folgenden Beispiele 3 bis 6 illustrieren Herstellung und Eigenschaften von Homo- und Copolymeren mit freien phenolischen Hydroxygruppen und ohne irgendwelche Schutzgruppen. Die Beispiele 7 und 8 belegen die überraschend
10 höhere Transparenz der Schutzgruppen tragenden Polymeren für UV-Strahlung von 248 nm.

Beispiel 3

15 Poly(brenzkatechinmonomethacrylat)

8,9 g (50 mmol) BMM werden mit 0,410 g (2,5 mmol) Azobis-isobutyronitril (AIBN) in 50 ml destilliertem THF 8 h unter Stickstoffatmosphäre zum Rückfluß erhitzt. Das
20 Polymer wird in Petrolether ausgefällt und im Vakuum-trockenschrank bei 50 °C getrocknet.

Ausbeute: 10,1 g
T_G: 100 °C
25 UV_{248 nm}: 0,48 µm⁻¹
M_w: 7500 g/mol, M_n: 5000 g/mol

30

35

Abtragsrate	Entwicklerkonzentration
67 nm	0,18 n TMAH*
200 nm	0,27 n TMAH
500 nm	0,36 n TMAH
800 nm	0,40 n TMAH

*Tetramethylammoniumhydroxid

Beispiel 4

Poly(hydrochinonmonomethacrylat)

17,8 g (100 mmol) BMM werden mit 0,820 g (5,0 mmol) AIBN
 5 in 100 ml destilliertem THF 8 h unter Stickstoffatmo-
 sphäre unter Rückfluß erhitzt. Das Polymer wird in
 Petrolether ausgefällt und im Vakuumtrockenschrank bei 50
 °C getrocknet.

10 Ausbeute: 18,9 g
 T_G : 166 °C
 $UV_{248\text{ nm}}$: 1,55 μm^{-1}
 M_W : 7500 g/mol M_n : 5000 g/mol

15

20

Abtragsrate	Entwickler- konzentration
100 nm	0,08 n TMAH
4000 nm	0,12 n TMAH
11000 nm	0,18 n TMAH
30000 nm	0,27 n TMAH

25 Beispiel 5

Copolymere aus Brenzkatechinmonomethacrylat und Malein-
 imid werden nach den unter Beispiel 3 und Beispiel 4
 beschriebenen Bedingungen mit 10, 20, 30, 40, 50 Mol-%
 Maleinimid hergestellt. Die Glasstemperatur des 1:1-Copo-
 30 lymer beträgt 166 °C.

Es wird bestimmt, um wieviel die Dicke einer Schicht aus
 einem Copolymer mit dem angegebenen Anteil an Maleinimid
 unter der Einwirkung einer 0,27 n wäßrigen Lösung von
 35 Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) abnimmt (die Einwir-
 kungszeiten sind jeweils gleich lang).

5

10

Mol-% Maleinimid	Abtragsrate
10	800 nm/min
20	2500 nm/min
30	10000 nm/min
40	30000 nm/min
50	* nm/min

*nicht mehr eindeutig meßbar

Beispiel 6

15 Copolymere aus Brenzkatechinmonomethacrylat und Hydrochinonmonomethacrylat werden nach den unter Beispiel 3 und Beispiel 4 beschriebenen Bedingungen copolymerisiert:

20

Copolymeren- verhältnis BMM : HMM	Abtrags- rate nm/min 0,27 n MIF	UV _{248nm} - Absorption μm auf Quarzwafer	Glas- temperatur °C DTA
1 : 0	67	0,46	100
2 : 1	825	0,75	134
1 : 1	1800	0,90	138
1 : 0	30000	1,55	166

25

30

Beispiel 7

Copolymere aus Brenzkatechinmonomethacrylat und Methacrylsäure-(2-tert.-Butoxycarbonyloxy-phenyl)ester werden mit verschiedenen Mol-%-Gehalten an BMM nach den unter
35 Beispiel 3 angegebenen Bedingungen copolymerisiert.

40

45

Mol% BMM	M_W (g/mol)	M_W/M_n	UV _{248 nm} - Absorption (μm^{-1})
0	40000	1,9	0,26
10	31300	1,7	*
20	40000	1,9	*
30	36600	2,1	*
40	22100	1,9	*
50	16100	1,8	0,39

Die thermogravimetrische Analyse ergab Werte, die im Rahmen der Meßgenauigkeit mit den theoretischen Werten übereinstimmen. Die Abspaltung der Schutzgruppe beginnt beim reinen Homopolymer bei 150 °C, beim 1:1-Copolymer bei 125 °C. Differentialthermoanalysen der Copolymeren ergaben bis 120 °C keine Glasübergangstemperaturen.

Beispiel 8

Poly[methacrylsäure(4-tert.-butoxycarbonyloxyphenyl)-ester] wird durch Polymerisation von Methacrylsäure(4-tert.-butoxycarbonyloxyphenyl)ester unter den im Beispiel 3 genannten Bedingungen erhalten.

UV_{248 nm}: 0,26 µm⁻¹
15 Thermogravimetrie: gef.: 36,4 %, theor.: 36 %
Zersetzungstemperatur: 162 °C
Glasübergangstemperatur: > 120 °C

Beispiel 9

20 Es wird eine Lösung eines strahlungsempfindlichen Gemisches hergestellt, enthaltend

2,5 Gt eines Copolymers aus 30 % Brenzkatechinmonomethacrylat und 70 % Methacrylsäure-(2-tert.-butoxycarbonyloxy-phenyl)ester,
25 0,075 Gt Triphenylsulfonium-1,1,2,3,3,3-hexafluorpropansulfonat und
7,5 Gt Propylenglykol-monomethylether-acetat.

30 1,5 ml dieser Lösung werden durch einen Filter mit einem Porendurchmesser von 0,2 µm filtriert und auf einen Siliciumwafer, der mit Hexamethyldisilazan als Haftvermittler überzogen ist, aufgetragen. Durch Rotation bei 4500 Upm für 45 sec. wird eine ca. 1 µm dicke homogene
35 Schicht erzeugt. Der Wafer wird auf einer Heizplatte bei 100 °C 60 s lang getrocknet, anschließend mit einer bild-

mäßig strukturierten Testmaske in Kontakt gebracht und unter Verwendung einer Xenon-Quecksilberdampflampe und einem zwischengeschalteten Interferenzfilter mit Strahlung von 248 nm bestrahlt (70 mJ/cm^2). Danach wird der
5 Wafer 1 Minute bei 80°C gehalten und mit einer 0,405 n wäßrigen Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung 180 s entwickelt. Strukturen von $0,55 \mu\text{m}$ (line/space) werden aufgelöst.

10 Beispiel 10

Es wird eine Lösung eines strahlungsempfindlichen Gemisches hergestellt aus

- 15 2,5 Gt Terpolymer aus 30% Brenzkatechinmonomethacrylat und 50 % Methacrylsäure-(2-tert.-butoxycarbonyloxy-phenyl)ester und 20% Methacrylsäure-(4-tert.-butoxycarbonyloxy-phenyl)ester,
0,075 Gt Triphenylsulfonium-1,1,2,3,3,3-hexafluorpropylsulfonat und
20 7,5 Gt Propylenglykol-monomethylether-acetat.

1,5 ml dieser Lösung werden durch einen Filter mit einem Porendurchmesser von $0,2 \mu\text{m}$ filtriert und auf einen Siliciumwafer, der mit Hexamethyldisilazan als Haftvermittler
25 überzogen ist, aufgetragen. Durch Rotation bei 4500 Upm für 45 s wird eine ca. $1 \mu\text{m}$ dicke homogene Schicht erzeugt. Der Wafer wird auf einer Heizplatte bei 100°C 60 s lang getrocknet, anschließend mit einer bildmäßig strukturierten Testmaske in Kontakt gebracht und unter
30 Verwendung einer Xenon-Quecksilberdampflampe und eines zwischengeschalteten Interferenzfilters mit Strahlung von 248 nm bestrahlt (70 mJ/cm^2). Danach wird der Wafer 1 Minute bei 80°C gehalten und mit einer 0,27 n wäßrigen Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung 180 s entwickelt.
35 Strukturen von $0,45 \mu\text{m}$ (line/space) werden aufgelöst.

Beispiel 11

Es wird eine Lösung eines strahlungsempfindlichen Gemisches hergestellt aus

- 5 2,5 Gt eines Terpolymers aus 10% Brenzkatechinmonomethacrylat, 70 % Methacrylsäure-(2-tert.-butoxycarbonyloxy-phenyl)ester und 20 % Maleinimid,
- 10 0,075 Gt Triphenylsulfonium-1,1,2,3,3,3-hexafluorpropan-sulfonat und
- 7,5 Gt Propylenglykol-monomethylether-acetat.

- 15 1,5 ml dieser Lösung werden durch einen Filter mit einem Porendurchmesser von 0,2 μm filtriert und auf einen Siliciumwafer, der mit Hexamethyldisilazan als Haftvermittler überzogen ist, aufgetragen. Durch Rotation bei 4500 Upm für 45 s wird eine ca. 1 μm dicke homogene Schicht erzeugt. Der Wafer wird auf einer Heizplatte bei 100 °C 60 s lang getrocknet, anschließend mit einer bildmäßig strukturierten Testmaske in Kontakt gebracht und unter Verwendung einer Xenon-Quecksilberdampflampe und eines Interferenzfilters mit Strahlung von 248 nm bestrahlt (60 mJ/cm^2). Danach wird der Wafer 1 Minute bei 80 °C gehalten und mit einer 0,27 n wässrigen Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung 60 s entwickelt. Strukturen von 0,50 μm (line/space) werden aufgelöst.

Beispiel 12

- 30 Es wird eine Lösung eines strahlungsempfindlichen Gemisches hergestellt aus

- 2,5 Gt Copolymer aus 30 % Brenzkatechinmonomethacrylat und 70 % Methacrylsäure-(2-tert.-butoxycarbonyloxy-phenyl)ester,
- 35 0,075 Gt Triphenylsulfonium-1,1,2,3,3,3-hexafluorpropan-sulfonat und

7,5 Gt Propylenglykol-monomethylether-acetat.

1,5 ml dieser Lösung werden durch einen Filter mit einem Porendurchmesser von 0,2 μm filtriert und auf einen Siliciumwafer, der mit Hexamethyldisilazan als Haftvermittler überzogen ist, aufgetragen. Durch Rotation bei 4500 Upm für 45 s wird eine ca. 1 μm dicke homogene Schicht erzeugt. Der Wafer wird auf einer Heizplatte bei 100 °C 60 s lang getrocknet, anschließend mit einer bildmäßig strukturierten Testmaske in Kontakt gebracht und unter Verwendung einer Xenon-Quecksilberdampflampe und eines Interferenzfilters mit Strahlung von 248 nm bestrahlt (70 mJ/cm²). Danach wird der Wafer 1 Minute bei 80 °C gehalten und mit einer wäßrigen Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung 120 s entwickelt. Strukturen von 0,55 μm (line/space) werden aufgelöst.

Beispiel 13

Es wird eine Lösung eines strahlungsempfindlichen Gemisches hergestellt aus

2,5 Gt Copolymer aus 85 % Methacrylsäure-(2-tert.-butoxycarbonyloxy-phenyl)ester und 15 % Maleinimid,
25 0,075 Gt Triphenylsulfonium-1,1,2,3,3,3-hexafluorpropansulfonat und
7,5 Gt Propylenglykol-monomethylether-acetat.

Von dieser Lösung werden 1,5 ml durch einen Filter mit einem Porendurchmesser von 0,2 μm filtriert und auf einen Siliciumwafer, der mit Hexamethyldisilazan als Haftvermittler überzogen ist, aufgetragen. Durch Rotation bei 4500 Upm für 45 s wird eine ca. 1 μm dicke homogene Schicht erzeugt. Der Wafer wird auf einer Heizplatte bei 100 °C 60 s lang getrocknet, anschließend mit einer bildmäßig strukturierten Testmaske in Kontakt gebracht und

unter Verwendung einer Xenon-Quecksilberdampflampe und eines Interferenzfilters mit Strahlung von 248 nm bestrahlt (70 mJ/cm^2). Danach wird der Wafer 1 Minute bei 80 °C gehalten und mit einer wäßrigen 0,18 n Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung 30 s entwickelt. Strukturen von 0,35 μm (line/space) werden aufgelöst.

Beispiel 14

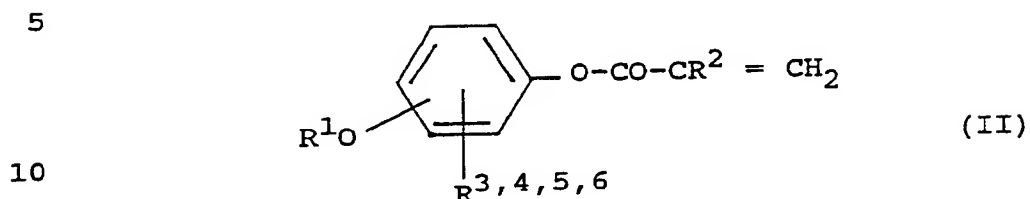
Es wird eine Lösung eines strahlungsempfindlichen Gemisches hergestellt aus

- 2,5 Gt Copolymer aus 30 % Brenzkatechinmonomethacrylat und 70 % Methacrylsäure-(2-tert.-butoxycarboxyloxy-phenyl)ester,
- 0,075 Gt Triphenylsulfonium-1,1,2,3,3,3-hexafluorpropansulfonat und
- 7,5 Gt Propylenglykol-monomethylether-acetat.

Von dieser Lösung werden 1,5 ml durch einen Filter mit einem Porendurchmesser von 0,2 μm filtriert und auf einen Siliciumwafer, der mit Hexamethyldisilazan als Haftvermittler überzogen ist, aufgetragen. Durch Rotation bei 4500 Upm für 45 s wird eine ca. 1 μm dicke homogene Schicht erzeugt. Der Wafer wird auf einer Heizplatte bei 100 °C 60 s lang getrocknet, anschließend mit einer bildmäßig strukturierten Testmaske in Kontakt gebracht und unter Verwendung einer Xenon-Quecksilberdampflampe und eines Interferenzfilters mit Strahlung von 248 nm bestrahlt (70 mJ/cm^2). Danach wird der Wafer 1 Minute bei 80 °C gehalten und mit Anisol 120 s entwickelt. Strukturen von 0,55 μm (line/space) werden aufgelöst.

Patentansprüche

1. Verbindung der allgemeinen Formel II



worin

- 15
- R^1 eine durch Säure abspaltbare Gruppe,
- R^2 (C_1-C_4) Alkyl, Halogen (C_1-C_4) alkyl oder Wasserstoff bedeutet, und
- $R^{3,4,5,6}$ voneinander unabhängig einen gegebenenfalls halogen-substituierten aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein Halogenatom oder Wasserstoff darstellen.
- 20

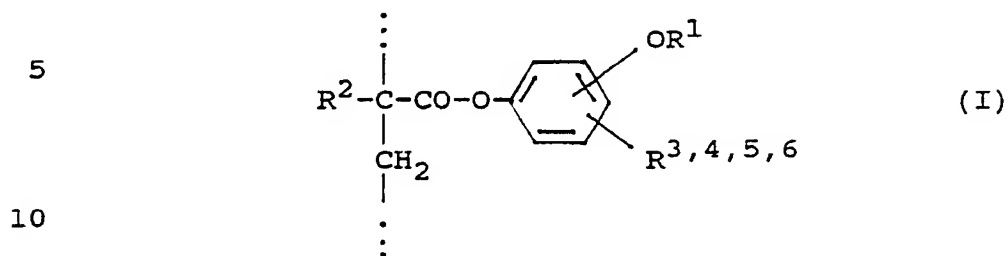
2. Verbindung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

25

- R^1 eine Benzyl-, Trialkylsilyl-, Alkoxy-carbonyl-, Tetrahydropyranyl- oder Tetrahydrofuranyl-Gruppe,
- R^2 Wasserstoff oder eine Methylgruppe ist,
- 30 R^3 bis R^6 Wasserstoff sind.

3. Verbindung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppe R^1 eine tert.-Butoxycarbonyl-Gruppe ist und OR^1 sich in ortho- oder para-Stellung befindet.
- 35

4. Polymer mit Einheiten der allgemeinen Formel I



worin

- 15
- R^1 eine durch Säure abspaltbare Gruppe,
 R^2 (C_1-C_4) Alkyl, Halogen (C_1-C_4) alkyl oder
Wasserstoff bedeutet, und
 $R^{3,4,5,6}$ voneinander unabhängig einen gegebenen-
falls halogen-substituierten alipha-
tischen, araliphatischen oder aromatischen
20 Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein
Halogenatom oder Wasserstoff darstellen.

5. Polymer gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,
daß

- 25
- R^1 eine Benzyl-, Trialkylsilyl-, Alkoxy-carbo-
nyl-, Tetrahydropyranyl- oder Tetrahydro-
furanyl-Gruppe,
 R^2 Wasserstoff oder eine Methylgruppe ist,
30 R^3 bis R^6 Wasserstoff sind.

6. Polymer gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,
daß die Gruppe R^1 eine tert.-Butoxycarbonyl-Gruppe
ist und OR^1 sich in ortho- oder para-Stellung befin-
35 det.

7. Polymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 4
bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es zu mindestens
10 mol-% aus Einheiten der allgemeinen Formel II und

zum Rest Einheiten, abgeleitet aus üblichen Vinylmonomeren, besteht.

- 5 8. Polymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Homopolymer ist und neben den Einheiten der allgemeinen Formel I keine weiteren Einheiten enthält.
- 10 9. Polymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Terpolymer ist und neben Einheiten der allgemeinen Formel I mit säurespaltbaren Gruppen Einheiten der allgemeinen Formel I mit $R^1 = H$ oder einer nicht säurespaltbaren Gruppe und Einheiten, abgeleitet von einem weiteren polymerisierbaren Monomer, enthält.
- 15
- 20 10. Polymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Terpolymer ist und neben Einheiten der allgemeinen Formel I mit säurespaltbaren Gruppen Einheiten der Formel I mit $R^1 = H$ oder einer nicht säurespaltbaren Gruppe enthält.
- 25 11. Polymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Copolymer ist und neben den Einheiten der allgemeinen Formel I mit säurespaltbaren Gruppen Einheiten, abgeleitet aus Maleinimid, enthält.
- 30 12. Polymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Copolymer ist und neben Einheiten der allgemeinen Formel I mit säurespaltbaren Gruppen Einheiten, abgeleitet aus einem Ester oder Amid der (Meth)acrylsäure oder Methacrylsäure selber, enthält.
- 35

13. Polymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Terpolymer ist und neben zwei verschiedenen Einheiten der allgemeinen Formel I mit säurespaltbaren Gruppen Einheiten abgeleitet aus einem Ester oder Amid der (Meth)acrylsäure oder Methacrylsäure selber, enthält.
14. Polymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Copolymer ist und neben den Einheiten der allgemeinen Formel I mit säurespaltbaren Gruppen Einheiten, abgeleitet aus Vinylether, enthält.
15. Polymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es ein mittleres Molekulargewicht von 2.000 bis 100.000, bevorzugt 5.000 bis 40.000, aufweist.
16. Strahlungsempfindliches Gemisch mit einem polymeren Bindemittel, das durch Säure abspaltbare Seitengruppen aufweist, und einer bei Bestrahlung eine starke Säure bildende Verbindung, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel ein Polymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 15 umfaßt.
17. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Säurebildner ein Sulfoniumsalz der allgemeinen Formel $[(C_6H_5)_3S]^+X^-$ ist, wobei X besonders für Chlorid, Bromid, Perchlorat, Hexafluorphosphat, Hexafluorarsenat, Hexafluorantimonat, Tetrafluorborat, ein Sulfat oder ein Sulfonat, wie Methansulfonat, Trifluormethansulfonat, Tosylat, Hexafluorpropylsulfonat, steht.

18. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Säurebildner ein Nitrobenzylester, ein Bissulfonyldiazomethan, ein Pyrogallolsulfonsäureester oder ein Jodoniumsalz ist.
19. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Säurebildners im strahlungsempfindlichen Gemisch 1 bis 40 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Feststoffe im Gemisch, beträgt.
20. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Bindemittels im Gemisch 60 bis 99 Gew.-%, insbesondere 90 bis 97 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Feststoffe im Gemisch, beträgt.
21. Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und einer darauf befindlichen strahlungsempfindlichen Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlungsempfindliche Schicht ein strahlungsempfindliches Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 16 bis 20 enthält.
22. Verfahren zur Herstellung von Reliefstrukturen oder zur Strukturierung von Wafern durch Auftragen einer Photoresistschicht, die nach dem Trocknen eine Dicke von 0,1 bis 5 μm aufweist, auf ein in üblicher Weise vorbehandeltes Substrat, bildmäßiges Belichten, gegebenenfalls Erhitzen auf Temperaturen bis 150 °C und Entwickeln entweder mit einer wäßrig-alkalischen Lösung für ein positives Bild oder mit einem organischen Lösemittel für ein negatives Bild, dadurch ge-

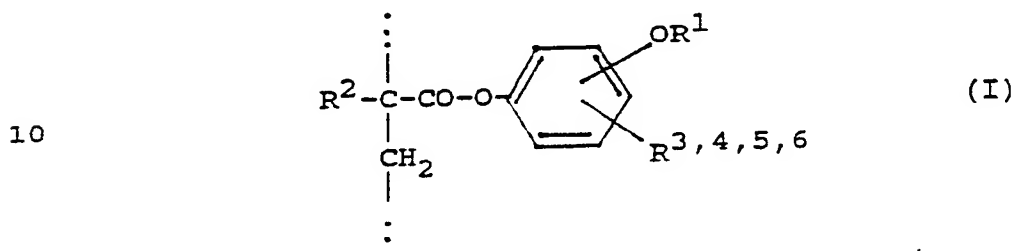
kennzeichnet, daß die Photoresistschicht ein strahlungsempfindliches Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20 enthält.

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro
am 1. Mai 1992 (01.05.92) eingegangen;
ursprüngliche Ansprüche 1-3 gestrichen; ursprüngliche
Ansprüche 4-22 geändert und umnummeriert in 1-19 (5 Seiten)]

1. Polymer bestehend aus Einheiten der allgemeinen Formel I

5



10

15

worin

R^1 eine durch Säure abspaltbare Gruppe,
 R^2 (C_1-C_4) Alkyl, Halogen (C_1-C_4) alkyl oder
 Wasserstoff bedeutet, und
 $R^{3,4,5,6}$ voneinander unabhängig einen gegebenen-
 falls halogen-substituierten alipha-
 tischen, araliphatischen oder aromatischen
 Rest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein
 Halogenatom oder Wasserstoff darstellen,

20

25

und gegebenenfalls Einheiten der allgemeinen Formel
 I, worin R^1 Wasserstoff oder eine durch Säure nicht
 abspaltbare Gruppe bedeutet und R^2 bis R^6 die oben
 angegebene Bedeutung haben, und/oder Einheiten aus
 üblichen Vinylmonomeren.

30

2. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
 daß die durch Säure abspaltbare Gruppe

35

R^1 eine Benzyl-, Trialkylsilyl-, Alkoxy-carbo-
 nyl-, Tetrahydropyranyl- oder Tetrahydro-
 furanyl-Gruppe,

R^2 Wasserstoff oder eine Methylgruppe ist,

R^3 bis R^6 Wasserstoff sind.

3. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppe R^1 eine tert.-Butoxycarbonyl-Gruppe ist und OR^1 sich in ortho- oder para-Stellung befindet.
- 5
4. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es zu mindestens 10 mol-% aus Einheiten der allgemeinen Formel I besteht.
- 10
5. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Homopolymer ist und neben den Einheiten der allgemeinen Formel I keine weiteren Einheiten enthält.
- 15
6. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Terpolymer ist und neben Einheiten der allgemeinen Formel I mit säurespaltbaren Gruppen Einheiten der allgemeinen Formel I mit $R^1 = H$ oder einer nicht säurespaltbaren Gruppe und Einheiten, abgeleitet von einem weiteren polymerisierbaren Monomer, enthält.
- 20
7. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Terpolymer ist und neben Einheiten der allgemeinen Formel I mit säurespaltbaren Gruppen Einheiten der Formel I mit $R^1 = H$ oder einer nicht säurespaltbaren Gruppe enthält.
- 25
8. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Copolymer ist und neben den Einheiten der allgemeinen Formel I mit säurespaltbaren Gruppen Einheiten, abgeleitet aus Maleinimid, enthält.
- 30
9. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Copolymer ist und neben Einheiten der allgemeinen Formel I mit säurespaltbaren Gruppen
- 35

Einheiten, abgeleitet aus einem Ester oder Amid der (Meth)acrylsäure oder Methacrylsäure selber, enthält.

- 5 10. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß es ein Terpolymer ist und neben zwei
verschiedenen Einheiten der allgemeinen Formel I mit
säurespaltbaren Gruppen Einheiten abgeleitet aus
einem Ester oder Amid der (Meth)acrylsäure oder
10 Methacrylsäure selber, enthält.
11. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß es ein Copolymer ist und neben den Einheiten der
allgemeinen Formel I mit säurespaltbaren Gruppen
15 Einheiten, abgeleitet aus Vinylether, enthält.
12. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß es ein mittleres Molekulargewicht von 2.000 bis
100.000, bevorzugt 5.000 bis 40.000, aufweist.
20
13. Strahlungsempfindliches Gemisch mit einem polymeren
Bindemittel, das durch Säure abspaltbare Sei-
tengruppen aufweist, und einer bei Bestrahlung eine
starke Säure bildende Verbindung, dadurch
25 gekennzeichnet, daß das Bindemittel ein Polymer ge-
mäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 um-
faßt.
14. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß Anspruch 13,
30 dadurch gekennzeichnet, daß der Säurebildner ein
Sulfoniumsalz der allgemeinen Formel $[(C_6H_5)_3S]^+X^-$
ist, wobei X^- besonders für Chlorid, Bromid,
Perchlorat, Hexafluorphosphat, Hexafluorarsenat,
Hexafluorantimonat, Tetrafluorborat, ein Sulfat oder
35 ein Sulfonat, wie Methansulfonat, Trifluormethansul-
fonat, Tosylat, Hexafluorpropylsulfonat, steht.

15. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Säurebildner ein Nitrobenzylester, ein Bissulfonyldiazomethan, ein Pyrogallolsulfonsäureester oder ein Jodoniumsalz ist.
- 5
16. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Säurebildners im strahlungsempfindlichen Gemisch 1 bis 40 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Feststoffe im Gemisch, beträgt.
- 10
17. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Bindemittels im Gemisch 60 bis 99 Gew.-%, insbesondere 90 bis 97 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Feststoffe im Gemisch, beträgt.
- 15
18. Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und einer darauf befindlichen strahlungsempfindlichen Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlungsempfindliche Schicht ein strahlungsempfindliches Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 16 bis 20 enthält.
- 20
19. Verfahren zur Herstellung von Reliefstrukturen oder zur Strukturierung von Wafern durch Auftragen einer Photoresistschicht, die nach dem Trocknen eine Dicke von 0,1 bis 5 μm aufweist, auf ein in üblicher Weise vorbehandeltes Substrat, bildmäßiges Belichten, gegebenenfalls Erhitzen auf Temperaturen bis 150 °C und Entwickeln entweder mit einer wäßrig-alkalischen Lösung für ein positives Bild oder mit einem organischen Lösemittel für ein negatives Bild, dadurch ge-
- 25
- 30
- 35

kennzeichnet, daß die Photoresistschicht ein strahlungsempfindliches Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18 enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP91/01707

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ⁶ According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int.Cl ⁵ : C07C 69/96; G03F 7/039; C08F 20/30										
II. FIELDS SEARCHED <div style="text-align: center; border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">Minimum Documentation Searched ⁷</div> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 30%; border-bottom: 1px solid black;">Classification System</th> <th style="border-bottom: 1px solid black;">Classification Symbols</th> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">Int.Cl⁵</td> <td style="padding: 5px;">C07C; G03F</td> </tr> </table> <div style="text-align: center; border-top: 1px solid black; border-bottom: 1px solid black;">Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸</div>			Classification System	Classification Symbols	Int.Cl ⁵	C07C; G03F				
Classification System	Classification Symbols									
Int.Cl ⁵	C07C; G03F									
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹ <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="width: 10%; border-bottom: 1px solid black;">Category ⁹</th> <th style="width: 70%; border-bottom: 1px solid black;">Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²</th> <th style="width: 20%; border-bottom: 1px solid black;">Relevant to Claim No. ¹³</th> </tr> <tr> <td style="vertical-align: top; padding: 5px;">X</td> <td style="padding: 5px;"> EP, A, 0380007 (BASF AG) 1 August 1990 compound Ih see page 5 claims see page 5 - page 12 <div style="text-align: center; margin-top: 20px;">-----</div> </td> <td style="vertical-align: top; padding: 5px;">1-3</td> </tr> </table>			Category ⁹	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³	X	EP, A, 0380007 (BASF AG) 1 August 1990 compound Ih see page 5 claims see page 5 - page 12 <div style="text-align: center; margin-top: 20px;">-----</div>	1-3		
Category ⁹	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³								
X	EP, A, 0380007 (BASF AG) 1 August 1990 compound Ih see page 5 claims see page 5 - page 12 <div style="text-align: center; margin-top: 20px;">-----</div>	1-3								
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>¹⁰ Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </div> </div>										
IV. CERTIFICATION <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;">Date of the Actual Completion of the International Search</td> <td style="width: 50%; border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;">Date of Mailing of this International Search Report</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">05 December 1991 (05.12.91)</td> <td style="padding: 5px;">03 January 1992 (03.01.92)</td> </tr> <tr> <td style="border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;">International Searching Authority</td> <td style="border-bottom: 1px solid black; padding: 5px;">Signature of Authorized Officer</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">European Patent Office</td> <td></td> </tr> </table>			Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	05 December 1991 (05.12.91)	03 January 1992 (03.01.92)	International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	European Patent Office	
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report									
05 December 1991 (05.12.91)	03 January 1992 (03.01.92)									
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer									
European Patent Office										

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 1985)

EP 9101707
SA 50768

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 05/12/91

EPO FORM 1071

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

I. KLASSEIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Kl. 5 C07C69/96; G03F7/039; C08F20/30		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Kl. 5	C07C ; G03F	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art. ⁹	Kenzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	EP,A,0 380 007 (BASF AG) 1. August 1990 VERBINDUNG Ih siehe Seite 5 ANSPRUECHE siehe Seite 9 - Seite 12 ---	1-3
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰ :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie angeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts	
05.DEZEMBER 1991	03. 01. 92	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
EUROPAISCHES PATENTAMT	KINZINGER J.M.	

EP 9101707
SA 50768

Patentdokumente angeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

05/12/91

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0380007	01-08-90	DE-A- 3902115	02-08-90
		CA-A- 2007765	25-07-90
		JP-A- 2240114	25-09-90

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82